



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 36 033 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 36 033.8
㉔ Anmeldetag: 28. 9. 95
㉕ Offenlegungstag: 10. 4. 97

㉖ Int. Cl.⁸:
B 01 D 69/00
B 01 D 67/00
C 08 J 5/18
C 08 J 7/00
C 08 J 7/04
C 08 L 69/00
C 08 L 67/02
B 32 B 27/12
B 29 C 69/00
B 29 C 71/04
B 65 D 90/32
// C 08 L 75:04, C 08 J
9/42, B 29 L 31:14

DE 195 36 033 A 1

㉚ Anmelder:
Oxyphen GmbH Dresden, 01474 Rossendorf, DE

㉛ Vertreter:
Hanewinkel, L., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 33102
Paderborn

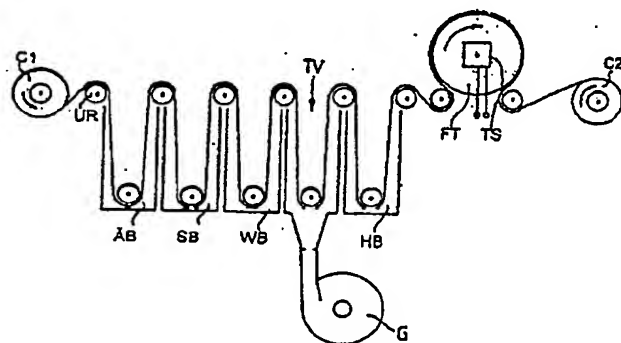
㉜ Erfinder:
Lück, Hans B., Dr.sc.nat., 01309 Dresden, DE

㉝ Entgegenhaltungen:
DD 2 35 923 A1
US 38 12 871

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉞ Verfahren zur Herstellung von hydrophoben Kapillarporenmembranen

㉞ Verfahren zur Herstellung von Kapillarporenmembranen aus einer hydrophilen Polymerfolie, deren Poren ausgeätzte Teilchenspuren einer hochenergetischen Teilchenstrahlung sind und deren äußere Membranoberfläche und die Porenwände eine hydrophobe Beschichtung tragen, die dünner als der Porenhalbmesser ist, wobei eine hydrophile Polymerfolie einer hochenergetischen Teilchenstrahlung ausgesetzt wird, deren Teilchenspuren durch eine Ätzung mit einem Ätzmittel zu durchgehenden Poren erweitert werden, das Ätzmittel neutralisiert wird, die so erzeugte Kapillarporenmembran gewaschen und dann getrocknet wird, die gewaschene Kapillarporenmembran vor oder nach dem Trocknen einer Emulsion eines Hydrophobierungsmittels ausgesetzt wird, bis diese vollständig in die Poren eingedrungen ist, wonach die Kapillarporenmembran auf einer thermostatisch geheizten Formierungsoberfläche getrocknet, formiert und verfestigt wird.



DE 195 36 033 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 97 702 015/41

5/32

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kapillarporenmembranen, wobei eine hydrophile Polymerfolie einer hochenergetischen Teilchenstrahlung ausgesetzt wird, deren Teilchenspuren durch eine Ätzung mit einem Ätzmittel zu durchgehenden Poren erweitert werden, das Ätzmittel neutralisiert wird und die so erzeugte Kapillarporenmembran gewaschen und dann getrocknet wird.

Aus der US-PS 3 612 871 ist ein Herstellungsverfahren für Kapillarporenmembranen bekannt, bei dem eine dünne Polymerfolie zunächst mit Spaltfragmenten des Uran-235 beschossen wird, wobei in der Polymerfolie latente Teilchenspuren zurückbleiben, deren Strahlendefekte durch eine anschließende Bestrahlung mit UV-Licht soweit verstärkt werden, daß sich bei einer nachfolgenden chemischen Ätzung entlang jeder Teilchenspur eine Mikropore ausbilden kann.

Weiterhin ist aus der DD-AP 2 35 923 ein Verfahren zur Herstellung von Kapillarporenmembranen bekannt, bei dem die Polymerfolie mit Ionen, z. B. mit hochenergetischen Edelgasionen, beschossen wird, wie sie an einem Teilchenbeschleuniger erzeugt werden können, und wobei die Strahlendefekte in den Teilchenspuren durch eine Lösungsmittelbehandlung soweit verstärkt werden, worauf sie anschließend durch eine chemische Ätzung zu Mikroporen erweitert werden.

Beide Verfahren zur Herstellung von Kapillarporenmembranen beruhen darauf, daß durch die Einwirkung schwerer, ionisierender Teilchen in einer Polymerfolie viele Strahlendefekte entlang der Teilchenspur erzeugt werden, die bei einer chemischen Ätzung zu einer wesentlich höheren Ätzgeschwindigkeit führen als im umgebenden, ungeschädigten Material. Falls die Konzentration der Strahlenschäden durch die Einwirkung der ionisierenden Teilchen nicht ausreichend ist, kann diese durch die in den beiden genannten Patenten beschriebenen Verfahren verstärkt werden. Eine unabdingbare Voraussetzung für dieses Herstellungsverfahren ist jedoch, daß das Polymermaterial chemisch ätzbar ist und deshalb hydrophil sein muß. Insbesondere sind Folien aus Polycarbonat oder Polyester hierfür geeignet. Aus diesem Grund ist es unmöglich, eine Kapillarporenmembran, z. B. aus Polytetrafluorethylen, PTFE, nach diesem Verfahren herzustellen, die eine für bestimmte Anwendungen gewünschte hydrophobe Oberflächeneigenschaft aufweisen würde.

Es ist Aufgabe der Erfindung, eine hydrophobe Kapillarporenmembran und ein Verfahren zur Herstellung derselben zu offenbaren.

Die Lösung besteht darin, daß die gewaschene Kapillarporenmembran vor oder nach dem Trocknen einer Emulsion eines Hydrophobierungsmittels ausgesetzt wird, bis diese vollständig in die Poren eingedrungen ist, wonach die Kapillarporenmembran auf einer thermostatisch geheizten Formierungsoberfläche getrocknet, formiert und verfestigt wird.

Die verfahrensgemäß hergestellte Membran ist im Anspruch 1 gekennzeichnet.

Eine vorteilhafte Weiterbildung des Verfahrens besteht darin, daß die Kapillarporenmembran in einem Zwischenschritt zunächst getrocknet wird, damit die Poren flüssigkeitsfrei sind, bevor sie mit der Hydrophobierungsemulsion in Kontakt gebracht werden. Auf diese Weise wird die technologische Sicherheit der Hydrophobierung erhöht, was zu einer kürzeren Verweilzeit und damit zu einer höheren Produktivität führt.

Für die Hydrophobierung wird vorteilhaft eine filmbildende Emulsion aus Polyurethan verwandt, die die äußere Membranoberfläche als auch die Porenwände mit den Mikrotröpfchen des Polyurethan benetzt, so daß sich bei dem Trocknen überall ein geschlossener, wasserabweisender Film ausbildet und verfestigt.

Das auf die vorstehende Weise hergestellte neuartige Erzeugnis besitzt eine stärker ausgeprägte Hydrophobie an der Oberfläche der Membranen, z. B. aus Polytetrafluorethylen, PTFE, die nach anderen Verfahren hergestellt werden. Diese Aussage beruht auf Messungen des Kontaktwinkels, der bei der erfindungsgemäßen Membran 140° beträgt, während er bei einer PTFE-Membran nur 110° erreicht.

Die neuartige hydrophobe Kapillarporenmembran eignet sich besonders zur Be- und Entlüftung von Lagertanks, Bioreaktoren und für Druckausgleichselemente, die u. a. im Fahrzeugbau benötigt werden.

Die Hydrophobierung der Membran hat den Vorteil, daß sich bei hoher Feuchtigkeit der Luft oder der anzugleichenden Dämpfe kein Kondensat in den Mikroporen bildet, das diese blockiert und außerdem zur Anlagerung von festen Schwebstoffen führt, die eine dauerhafte Verstopfung und Verklebung erzeugen. Für den technischen Einsatz wird die hydrophobe Kapillarporenmembran vorteilhaft mit einem Vlies verstärkt. Hierfür eignen sich insbesondere Vliese aus Kernmantelfasern, z. B. aus Polyolefinen oder Polyestern, die ohne weitere Kleber auf die Membran laminiert werden.

Die Erfindung ist anhand der Fig. 1 und 2 beispielhaft dargestellt.

Fig. 1 zeigt einen Verfahrensablauf schematisch. Im ersten Verfahrensschritt wird die bereits bestrahlte Polymerfolie von einem ersten Wickel (C1) abgezogen und über eine Umlenkrolle (UR) in das Ätzbad (AB) geführt. Das Ätzbad ist mit einer Kalilauge gefüllt, die das zerstörte Material aus den Teilchenspuren herausätzt. Die Verweilzeit im Ätzbad richtet sich nach dem gewünschten Porendurchmesser. Aus dem Ätzbad gelangt die mikroporöse Polymerfolie in das Stopbad (SB), in dem die Ätzung durch eine verdünnte Säure unterbrochen wird. Die anhaftenden Säurereste werden in dem nachfolgenden Waschbad (WB) mit entionisiertem Wasser entfernt. Nachdem die Kapillarporenmembran das anschließende Bad (HB) mit der Hydrophobierungsemulsion durchlaufen hat, gelangt sie über die Umlenkrollen auf die Formierungstrommel (FT). Die Formierungstrommel (FT) wird mit einem Thermostaten (TS) geheizt. Diese Vorrichtung hat den Vorteil, daß ein relativ schneller Durchlauf erreicht werden kann, da die Wärme in direktem Kontakt einwirken kann. Die so hydrophobierte Kapillarporenmembran wird abschließend auf den Wickel (C2) gewickelt und steht zur Konfektionierung von Filtern od. dgl. zur Verfügung.

Fig. 2 zeigt schematisch eine Vorrichtung mit einer zwischengeschalteten Trockenvorrichtung (TV) mit einem Warmluftgebläse (G) zwischen dem Waschbad (WB) und dem Bad mit der Hydrophobierungsemulsion (HB).

Die Trocknung vor der Einbringung in die Emulsion hat den Vorteil, daß letztere in die freien Poren sofort kapillar eingezogen wird und das ansonsten relativ langsame Eindringen des Hydrophobierungsmittels durch Diffusion in die mit dem Waschwasser gefüllten Poren vermieden wird. Dadurch wird die Durchlaufzeit wesentlich verkürzt.

Patentansprüche

1. Kapillarporenmembran aus einer hydrophilen Polymerfolie, deren Poren ausgeätzte Teilchenspuren einer hochenergetischen Teilchenstrahlung sind, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Membranoberfläche und die Porenwandungen eine hydrophobe Beschichtung tragen, die dünner als der Porenhalbmesser ist. 5
2. Kapillarporenmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe Beschichtung aus Polyurethan besteht. 10
3. Kapillarporenmembran nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerfolie aus Polycarbonat oder Polyester besteht. 15
4. Kapillarporenmembran nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einem Vlies aus Kernmantelfasern stabilisiert verbunden ist. 20
5. Kapillarporenmembran nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kernmantelfasern aus Polyolefinen oder Polyestern bestehen. 25
6. Verfahren zur Herstellung von Kapillarporenmembranen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei eine hydrophile Polymerfolie einer hochenergetischen Teilchenstrahlung ausgesetzt wird, deren Teilchenspuren durch eine Ätzung mit einem Ätzmittel zu durchgehenden Poren erweitert werden, das Ätzmittel neutralisiert wird, die so erzeugte Kapillarporenmembran gewaschen und dann getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die gewaschene Kapillarporenmembran vor oder nach dem Trocknen einer Emulsion eines Hydrophobierungsmittels ausgesetzt wird, bis diese vollständig in die Poren eingedrungen ist, wonach die Kapillarporenmembran auf einer thermostatisch geheizten Formierungsoberfläche getrocknet, formiert und verfestigt wird. 30
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Trocknen vor dem Einbringen in die Emulsion in einem Warmluftstrom erfolgt. 40
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte vom Ätzen bis zum Formieren in einem Durchlaufverfahren von Rolle (C1) zu Rolle (C2) erfolgt, wo zwischen die Polymerfolie nacheinander ein Ätzbad (ÄB), ein Stop- oder Neutralisierungsbad (SB), ein Waschbad (WB), ggf. eine Warmluft-Trockenstation (TV), ein hydrophobier Emulsionsbad (HB) und eine thermostatisch beheizte Formierungstrommel (FT) umschlingend durchläuft. 45
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Ätzbad (ÄB) mit Kalilauge beschickt wird, das Stopbad (SB) mit einer verdünnten Säure beschickt wird und das Waschbad (WB) mit entionisiertem Wasser beschickt wird. 50
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobierte Kapillarmembranfolie auf ein Vlies aus Kernmantelfasern auflaminiert wird. 55

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1

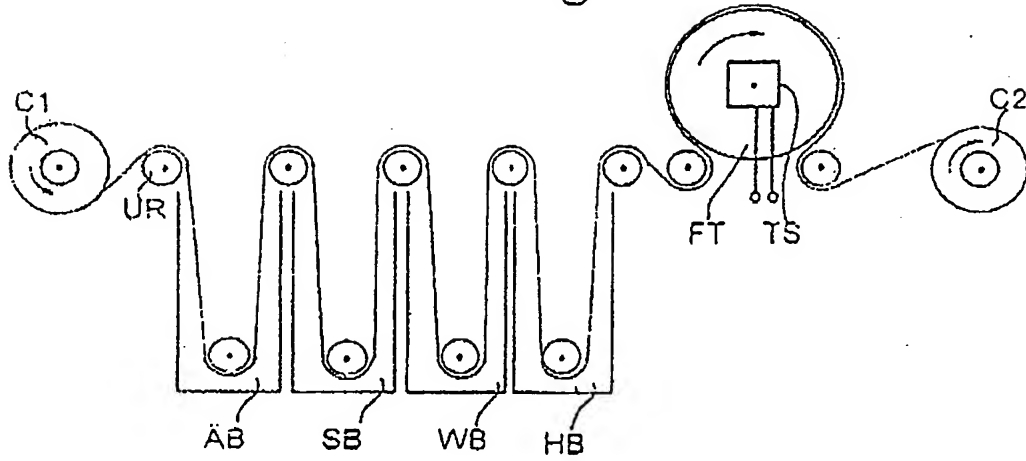


Fig. 2

